Das Radioblei der Pechblende

und seine Begleiter.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Valentin Wölfl

aus München.

München 1905.

Druck von M. Ernst, Senefelderstrasse 4.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0121

Das Radioblei der Pechblende

und seine Begleiter.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

verfasst und einer

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Valentin Wölfl

aus München.

München 1905.

Druck von M. Ernst, Senefelderstrasse 4.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. K. A. Hofmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung 5
Experimenteller Teil 10
II. Das Radioblei, ein primär aktiver Stoff 13
III. Aktivierungsversuche mit Radioblei 19
IV. Darstellung und qualitative Merkmale des Radiobleies . 28
V. Darstellung und qualitative Merkmale des Blei X . . 36
VI. Darstellung und qualitative Merkmale der Begleiter des Radiobleies 41

Anhang: Lichtempfindliche Bleisalzlösungen 49

I. Einleitung.

Die Entdeckung der Röntgenstrahlen gab den Anstoss zu einer Reihe von Versuchen, die bezweckten, auch auf anderem Wege als durch die elektrischen Entladungen Strahlen von durchdringender Wirkung zu erhalten. Die Erscheinung, dass die von den Kathodenstrahlen getroffenen Glaswände der Röntgenröhren leuchten, brachte H. Poincaré[1]) auf den Gedanken, die Röntgenstrahlen seien vielleicht eine Begleiterscheinung aller Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht aussendenden Vorgänge. Eine Bestätigung schien diese Vermutung zu finden durch die Versuche von Henry[2]) und Arnold[3]), denen es gelang, mit einer Reihe von fluoreszierenden und phosphoreszierenden Substanzen durch schwarzes Papier hindurch eine Wirkung auf die photographische Platte zu erzielen. Becquerel[4]) setzte diese Versuche mit dem stark fluoreszierenden Kaliumuranylsulfat fort und bemerkte dabei, dass dieses Salz auch ohne vorhergehende Belichtung, durch lichtdichte Medien hindurch auf die photographische Platte einwirkte. In gleicher Weise

[1]) Revue gen. sc. 30. Januar 1896.
[2]) Compt. rend. **115.** p. 505 (1892).
[3]) Wied. Ann. **61.** p. 316. (1897).
[4]) Compt. rend. **122.** p. 420. 501. 559. 689. 762. 1086. (1896)

wirkten auch alle anderen Uranverbindungen und zwar büssten sie ihre Wirksamkeit selbst bei monatelangem Liegen im Dunkeln nicht ein. Da somit diese Erscheinung nicht durch Fluoreszenz oder Phosphoreszenz erklärt werden konnte, so nahm Becquerel an, dass vom Uran und seinen Verbindungen besondere Strahlen ausgesandt werden, welche er Uranstrahlen nannte. Als deren wichtigste Eigenschaften stellte er fest die Fähigkeit dünne Metallschirme zu durchdringen und die Ladungen elektrisierter Körper zu zerstreuen.[1])

Eine ähnliche Strahlung konnten kurze Zeit später fast gleichzeitig C. G. Schmid[2]) und Skl. Curie[3]) am Thor und seinen Verbindungen nachweisen.

Auf Becquerels Veranlassung hin prüften P. und Skl. Curie eine Reihe von Mineralien auf ihre Strahlung. Dabei fanden sie, dass Chalkolith und verschiedene Pechblenden eine stärkere Strahlung besitzen, wie das metallische Uran. Sie schlossen daraus, dass in diesen Mineralien ein Körper vorhanden sei, dessen Strahlung die des Urans überträfe. Tatsächlich konnten die beiden Curies[4]) bald aus der Pechblende zwei sehr stark strahlende Substanzen isolieren, die die analytischen Eigenschaften des Baryums bezw. des Wismuths zeigten. In beiden vermuteten sie neue Elemente, die sie Radium und Polonium nannten. Für die Eigenschaft der Materie, ohne erkennbare äussere Einwirkung nach Art des Urans Strahlen auszusenden, wählten sie die Bezeichnung „Radioaktivität."

Am Radium, das in reiner Form eine millionenfach grössere Aktivität wie das Uran besitzt, wurde das

---

[1]) Comp. rend. **124.** p. 800. 1897.
[2]) Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. **301.** p. 141.
[3]) Compt. rend. **126.** p. 1101. (1898).
[4]) Compt. rend. **127.** p. 175. 1215. (1898).

Wesen der Aktivität genauer untersucht. Hauptsächlich die Arbeiten von Rutherford[1]) und Becquerel[2]) haben gezeigt, dass sich die Gesamtstrahlung des Radiums aus 3 verschiedenen Strahlengattungen zusammensetzt, die als α, β und γ bezeichnet wurden.

Von diesen sind die α Strahlen durch ihre Absorbierbarkeit charakterisiert. Ihre Ablenkung erfolgt nur in einem sehr starken Magnetfelde und zwar im umgekehrten Sinne als bei den Kathodenstrahlen.

Die β Strahlen sind wenig absorbierbar und werden in einem Magnetfelde in gleicher Weise und in gleichem Sinne abgelenkt wie die Kathodenstrahlen.

Die γ Strahlen endlich sind sehr durchdringende Strahlen, die vom Magnetfelde nicht beeinflusst werden und den Röntgenstrahlen nahe stehen.

Ausser dieser geradlinig sich fortpflanzenden Strahlung geht vom Radium und auch vom Thor eine gasförmige Masse aus, die von Rutherford[3]) Emanation genannt wurde. Sie kann zwar durch einen Luftstrom fortgeführt und durch flüssige Luft verdichtet werden, gibt aber keinerlei Verbindungen[4]). Körper, welche mit ihr in Berührung kommen, überziehen sich mit einer radioaktiven Schicht. Nach einigen Tagen verliert die Emanation ihre Wirksamkeit und zwar geht die des Radiums dabei schliesslich in Helium über[5]).

---

[1]) Physik. Zeitschr. **4.** p. 235. (1903).
Physik. Zeitschr. **3.** p. 385. (1902).

[2]) Compr. rend. **130.** p. 206. 272. 810. (1900).
Compr. rend. **136.** p. 199. 431 (1903).

[3]) Philos. Magaz. (5) **49.** p. 1. 161.

[4]) Proc. Chem. Soc. **18.** p. 2. — Proc. a. Trans. roy. soc. Canada **7.** p. 21. (1901).
Compt. rend. **138.** p. 190.
Nat. **68.** p. 246. 1903.

[5]) Proc. roy. soc. **72.** p. 204. (1903). Chem News **88.** p. 100. (1903.)
Phys. Zeitschrift. **4.** p. 651. (1903). — Compt. rend. **138.** p. 190.

Als vierte aktive Materie der Pechblende isolierte Debierne[1]) das Aktinium, das die analytischen Eigenschaften des Thors besitzt. Seine Hauptunterschiede vom Thor sind die etwa 5600 mal stärkere Aktivität und das höhere Aequivalentgewicht[2]).

Ausser den erwähnten Stoffen: Uran, Thor, Radium, Polonium und Aktinium besitzen, wie K. A. Hofmann und E. Strauss fanden[3]), auch die aus den uranhaltigen Mineralien Pechblende, Uranglimmer, Bröggerit, Cleveït, Samarskit, Alvit und Euxenit abgeschiedenen Bleipräparate α und β Aktivität. Auch nach sorgfältiger Entfernung aller fremden Beimengungen, namentlich der aktiven Stoffe Radium, Polonium, Aktinium, Thor und Uran blieb die Wirksamkeit dieser Bleisalze bestehen und nahm sogar bei gewissen Fraktionen bei längerem Aufbewahren zu. Die photographische Wirksamkeit mancher Präparate konnte durch sehr starke Kathodenstrahlen wesentlich verstärkt werden[4]).

Da nun alle aus uranfreien Mineralien gewonnenen Bleipräparate sowohl für sich als auch nach der Einwirkung von Kathodenstrahlen völlig inaktiv waren, so musste in dem aktiven Blei eine wirksame Beimengung angenommen werden, die als radioaktives Blei oder kurz als Radioblei bezeichnet wurde. Durch wiederholtes Kristallisieren des Chlorides unter Zusatz von Chlornatrium konnte der aktive Bestandteil in den leichtest löslichen Teilen angehäuft werden und gab dann mehrere

---

[1]) Compt. Rend. **129.** p. 593. (1899). **130.** p. 906. (1900).

[2]) Hofmann und Zerban, Ber. deutsch. chem. Ges. **36.** p. 3096 (1903).

[3]) Ber. deutsch. chem. Ges. **33.** p. 3126. (1900). **34.** p. 8. 907. 3033. (1901).

[4]) Ber. deutsch. Chem. Ges. **34.** p. 407. (1901). **35.** p. 1455 (1902). Compt. rend. **136.** p. 1312.
Korn und Strauss, Annal. d. Phys. 11. p. 397. (1903).

Reaktionen, die gewöhnliches inaktives Blei nicht zeigt. Doch liessen sich bei den grossen technischen Schwierigkeiten, die mit der Beschaffung des Ausgangsmaterials verbunden waren, einstweilen nur Vermutungen äussern, die noch einer experimentellen Sicherstellung bedurften.

In erster Linie war zu entscheiden, ob die Aktivität in den völlig gereinigten Bleisalzen entwickelt wird oder ob sie von einer anfänglichen Induktion herrührt. Denn auch das gewöhnliche inaktive Blei kann durch Mischen mit Radium- oder Uransalzen und nachfolgende Trennung in aktivem Zustande erhalten werden. Im folgenden Teile dieser Arbeit wird gezeigt werden, dass zwar bald nach der Abtrennung eine Induktion der Radiobleisalze in Frage kommen kann, dass aber für deren definitive, andauernde Wirksamkeit eine dem Blei in stofflicher Beziehung nachstehende primär aktive Substanz anzunehmen ist.

Diese möglichst anzureichern und vom Blei zu unterscheiden, war die weitere Aufgabe dieser Untersuchung, wobei sich feststellen liess, dass ausser dem die Aktivität verursachenden Stoffe in den aus Uranmineralien stammenden Bleipräparaten mehrere analytisch wohl charakterisierbare Körper vorhanden sind, die sich nicht mit bisher bekannten Elementen identifizieren lassen.

Experimenteller Teil.

Darstellung radioaktiver Bleipräparate aus Uranpechrückständen.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Radiobleies dienten die Rückstände, die in der Technik durch Verarbeitung der Pechblende, auf Uran gewonnen werden. Es wird dabei das geröstete Mineral mit Salpetersäure ausgelaugt und aus den Lösungen die Hauptmenge des Urans als Nitrat auskristallisiert. Die Mutterlaugen werden mit überschüssiger Soda vermischt, wodurch der Rest des Urans als urankohlensaures Natron in Lösung geht, während die Beimengungen als Oxyde und Karbonate ausfallen. Das so gefällte Gemisch ist etwa doppelt so stark wie Uran, wenn man die β Strahlung berücksichtigt. Die qualitative Analyse ergab darin die Anwesenheit folgender Stoffe: Schwefel, Selen, Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Wolfram, Platinmetalle; Kupfer, Blei, Wismuth, Silber; Zink, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Aluminium, Uran, Thor, seltene Erden; Calcium, Baryum, Natrium; Vanadin, Niob, Tantal, Titan, Kiesel- und Kohlensäure.

Zur Gewinnung von radioaktivem Blei verarbeitete ich die Rückstände in folgender Weise:

Das fein zerriebene Pulver wurde längere Zeit mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und

Salpetersäure digeriert und dann bis zum Rauchen der Schwefelsäure erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde durch Zusatz von Wasser die Konzentration der Schwefelsäure auf etwa 2 Prozent verringert und hierauf filtriert. Dabei blieb das Blei als Sulfat im Rückstand, während die Hauptmenge der andern Metalle in das Filtrat überging. Zur Entfernung von Arsen, Antimon und Molybdän wurde der Rückstand wiederholt mit überschüssigem Schwefelkalium digeriert. Der darin unlösliche Teil wurde durch Kochen mit heisser Salzsäure zersetzt, und dann filtriert. Der Rückstand enthielt Kieselsäure und die seltenen Erdsäuren, die Lösung Blei- und Wismuthchlorid. Da grössere Bleimengen von Wismuth nicht durch Schwefelsäure getrennt werden können, so musste das Chloridgemisch beider Elemente zur Wasserbadtrockene eingedampft und das Blei durch wiederholtes Ausziehen mit $^1/_3$ % Salzsäure in Lösung gebracht werden. Aus der eingeengten Lösung wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Sulfid nach dem Auswaschen mit Schwefelammon durch Erwärmen mit Salzsäure in Chlorid übergeführt. Wird das so gewonnene Chlorid zur Trockene eingedampft und mit $^1/_3$ % Salzsäure extrahiert, dann geht ein Bleichlorid in Lösung, das frei ist von allen bekannten Beimengungen, also auch von analytisch fremdartigen aktiven Substanzen.

Da Uran, Radium und Aktinium nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, so bleiben sie beim Ausfällen des Bleisulfides in Lösung.

Polonium zeigt genau das analytische Verhalten des Wismuth und ist daher als Chlorid in $^1/_3$% Salzsäure unlöslich.

Das nach dem angegebenen Verfahren gewonnene Bleipräparat besteht aus einem Gemenge von sehr viel Bleisalz mit sehr wenig Radioblei und mehreren bisher

unbekannten Stoffen. Es ist etwa doppelt so stark aktiv wie Uranoxyduloxyd.

Wenn im folgenden die Rede ist von Blei der Pechblende, so soll darunter das nach dem vorhergehenden gewonnene, nicht weiter fraktionierte, analytisch wie Blei sich verhaltende Gemenge verstanden sein.

Ausführung der Aktivitätsprüfungen.

Zur Erkennung und Messung der α Strahlung benützte ich ein Elektroskop, das nach Elster und Geitel von Günther und Tegetmaler in Braunschweig konstruiert wurde.

Bei der Messung wurde der zu prüfende Körper entweder direkt auf die Metallplatte des Elektroskops gelegt, oder man näherte ihn dem Ende eines mit den Blättchen leitend verbundenen Drahtes. Nach dem Laden des Elektroskops durch den negativen Pol einer Zambonischen Säule wurde die Zeit gemessen, während welcher das Potential von 120—30 Volt fiel. Zum Vergleich wurde die geprüfte Substanz durch Gips bezw. Uranoxyduloxyd ersetzt und dann die zu derselben Potentialverminderung nötige Zeitdauer festgesetzt.

Zur Prüfung auf β Strahlen kamen gewöhnliche Schleussnersche Trockenplatten in Verwendung. Die Substanz wurde auf einer Unterlage von lichtdichtem schwarzen Papier auf die Schichtseite gelegt und in der Regel 12^{h} — 14^{h} exponiert.

II. Das radioaktive Blei, ein primär aktiver Stoff.

Die aktiven Substanzen lassen sich in 2 Gruppen einteilen, in primär aktive und induzierte. Bei ersteren ist die Aktivität eine dauernde Eigenschaft der Atome, bei letzteren nur eine vorübergehende.

Metallisches Uran wurde von Becquerel jahrelang im Dunkeln aufbewahrt, ohne die geringste Aktivitätsabnahme zu zeigen. Ein Stück Uranpecherz, das über 100 Jahre in einer Wiener Sammlung gelegen war, erwies sich als ebenso aktiv wie das frisch gewonnene Mineral.

Durch wiederholtes Umkristallisieren konnte zwar den Uran- und Radiumsalzen ein Teil der Aktivität entzogen werden, aber beim trockenen Aufbewahren stellte sich dieselbe von selbst wieder ein.

Den induzierten Körpern haftet die Aktivität nur vorübergehend an und erlischt allmählich schon beim ruhigen Liegen, schneller noch, wenn man die aktivierten Substanzen den Reaktionen unterzieht, durch welche auch die primär aktiven Substanzen zeitweise geschwächt werden. Ist die Aktivität eines induzierten Körpers einmal erloschen, so stellt sie sich nicht mehr von selbst ein.

Das gewöhnliche Blei hat keine eigene Aktivität, sondern ist nur aktivierbar. Konnte daher der Nach-

weis primärer Aktivität für das aus Pechblende gewonnene Blei erbracht werden, so musste ihm ein neuer, analytisch allerdings sehr ähnlicher Stoff, nämlich das einstweilen noch hypothetische Radioblei beigemengt sein.

Die erste Aufgabe bestand also darin, die primäre Aktivität des Radiobleies mit Sicherheit nachzuweisen.

Bei der Abscheidung des Bleies aus Pechblende mache ich die Beobachtung, dass die α Strahlung der Präparate, die aus Lösungen durch Eindampfen gewonnen wurden, beim trockenen Aufbewahren allmählich zunahm. Um diese Zunahme zahlenmässig festzustellen, wurde die eine Hälfte eines Chlorides, das durch längeres Liegen sein Maximum an α Strahlung erreicht hatte, wiederholt in Wasser gelöst und dann wieder zur Trockne eingedampft.

Wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht, hatte die α Strahlung des geschwächten Präparates nach 5 Wochen wieder ihr Maximum erreicht.

Die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die zum Spannungsabfall von 120—30 Volt erforderliche Anzahl Sekunden.

Zeit der Messung:	20. I. 03	27. I.	2. II.	9. II.	23. II
Chlorid trocken aufbewahrt	50″	—	—	—	50″
Chlorid durch Abdampfen geschwächt	4′10″	2′40″	1′45″	1′5″	55″
Gips	4′20″	4′	3′50″	4′30″	4′30″

Längeres Verweilen in Lösung, wiederholtes Umkristallisieren und namentlich auch öfteres Abrauchen mit Schwefelsäure führt gleichfalls eine erhebliche Verminderung der α Wirkung herbei. Aber auch in diesen Fällen ist stets wieder eine freiwillige Zunahme der Wirksamkeit bis zur früheren Höhe bemerkbar.

Die β Strahlung wird durch mehrmaliges Abdampfen in kaum bemerkbarer Weise geschwächt, wohl aber durch wiederholtes Umkristallisieren. Auch sie stellt sich beim trockenen Aufbewahren wieder von selbst ein und zwar bedeutend schneller wie die α Strahlung. Während letztere manchmal erst nach Monaten ihr Maximum erreicht, ist dies bei ersterer in der Regel in 8—14 Tagen der Fall.

Häufig zeigten Präparate nach der Abscheidung eine Zunahme der β Wirkung, obwohl sie nur zur Trennung der beigemengten Verunreinigungen kurze Zeit in Lösung gebracht, aber nicht umkristallisiert worden waren. Waren sie trotzdem geschwächt worden, so konnte dies nur durch die entfernten Beimengungen geschehen sein. Da letztere fast ausschliesslich aus Wismuth bestanden, das nur schwer vom Blei getrennt werden kann, so konnte nur dieses der entaktivierende Körper sein. Es wurde also Blei aus Pechblende mit der 10fachen Menge Wismuthnitrat unter Zusatz von Salpetersäure wiederholt zur Trockene eingedampft und dann trocken aufbewahrt. Nach 3 Wochen wurde das Blei durch Extrahieren mit einer wässrigen Ammonnitratlösung vom Wismuth getrennt und durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt.

Unmittelbar nach der Abscheidung wirkte das Sulfid in 14 ^{h} durch schwarzes Papier in kaum bemerkbarer Weise auf die photographische Platte. Nach 24 ^{h} wirkte es in der gleichen Zeit bereits ziemlich kräftig, und nach 8 Tagen hatte es fast die volle β Strahlung wieder erreicht.

Das Wismuth war nach der Trennung vom Blei sowohl α wie β wirksam, wenn auch nur gering, infolge des angewandten Ueberschusses an Wismuth. Doch liess sich die Aktivität ebenso wie beim Polonium dadurch auf einen Teil konzentrieren, dass die Wismuth-

nitratlösung mit Wasser verdünnt wurde, bis ein kleiner Teil des Wismuths als Oxynitrat ausfiel. Dieser Teil riss fast die ganze Aktivität mit sich und war daher bedeutend stärker α und β aktiv wie das ursprünglich aktivierte Wismuthnitrat. Nach einigen Wochen hatte das Wismuth seine β Strahlung vollständig, seine α Strahlung teilweise verloren.

Wurde umgekehrt Wismuth durch überschüssiges Blei aktiviert, dann war seine α Strahlung so kräftig, dass das Elektroskop von ihr momentan entladen wurde. Die Platte schwärzte solches Wismuth in 14 ^{h} durch schwarzes Papier hindurch sehr stark. Das zum Aktivieren verwendete Radioblei erschien in diesem Falle nicht so stark geschwächt wie im ersten.

Das durch Wismuth entaktivierte Blei aus Pechblende bekam in allen Fällen seine Aktivität beim ruhigen Liegen wieder. Man konnte nun an die Möglichkeit denken, dass das entaktivierte Blei seine Aktivität aus der umgebenden Atmosphäre wiedergewinne und dass dies durch geeignete Massregeln verhindert werden könne.

Es wurde daher Blei der Pechblende in der angegebenen Weise durch einen grossen Ueberschuss von Wismuthnitrat entaktiviert und dann in einzelnen Partieen unter verschiedenen Bedingungen aufbewahrt. Der eine Teil wurde in luftdicht schliessenden Blei-, Eisen-, Messing-, und Hartgummihülsen verschlossen, der andere in Glasröhren eingeschmolzen. Von den Glasröhren blieb eine im Licht, eine im Dunkeln und eine unter Wasser liegen. Eine vierte Glasröhre endlich war vor dem Zuschmelzen vollständig luftleer gepumpt worden. Um das Fortschreiten der Aktivitätszunahme beobachten zu können, wurde ein in einem Porzellantiegel aufbewahrter Teil des entaktivierten Bleies von Zeit zu Zeit geprüft. Unmittelbar nach der

Abscheidung auf die Platte gebracht, wirkte es in 14 h durch schwarzes Papier hindurch auf dieselbe kaum ein. Nach 4 Wochen hatte es seine volle β Strahlung und auch den grössten Teil seiner α Strahlung wieder erreicht.

Am Tage der Abscheidung wurde das Elektroskop von dem entaktivierten Blei in 6'30", von Gips in 6'50" entladen. Nach 4 Wochen betrug die Entladungsdauer für das Blei 1'25", für Calciumsulfat als Kontrollsubstanz 8'.

Nunmehr wurden auch die in den verschiedenen Hülsen und Glasröhren aufbewahrten Teile geprüft. Ihre α und β Wirksamkeit war dieselbe wie die des offen aufbewahrten Teiles.

Die entaktivierten Bleipräparate der Blende gewinnen also in trockenem Zustande ihre Aktivität unter allen Umständen unabhängig von ihrer Umgebung wieder.

Ein ganz anderes Verhalten zeigt dagegen das aktivierte gewöhnliche Blei, wie folgender Versuch beweist. Gewöhnliches Bleinitrat wurde mit der 20fachen Menge Uranylnitrat 3 Wochen in Lösung gelassen, und dann als Sulfat ausgefällt. Dieses Bleisulfat wirkte in 14 h durch schwarzes Papier nur schwach auf die Platte und entlud das Elektroskop in 1'5" (El. ohne akt. Sub. 1'40"). Seine β Strahlung liess sich im Gegensatze zu der des Pechblendebleies[1]) durch Kathodenstrahlen nicht verstärken und war nach 10 Wochen vollständig verschwunden. Nach dieser Zeit hatte auch die α Strahlung bereits nachgelassen und zwar betrug die Entladungsgeschwindigkeit des Elektroskops 1'15" (Leer 1'45").

Das aktivierte gewöhnliche Blei verhält sich also

---

[1]) pag. 8.

genau wie die andern aktivierten Substanzen; es verliert beim Liegen sowohl α wie β Aktivität und zwar letztere rascher wie erstere.

Aus den bisherigen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass das aus Pechblende abgeschiedene Blei im Gegensatz zum gewöhnlichen Blei einen Aktivität erzeugenden Stoff, das Radioblei, enthält, der einerseits seine Aktivität beim ruhigen Liegen dauernd behält, andererseits die ihm durch chemische Prozesse entzogene Aktivität wiedergewinnt.

III. Aktivierungsversuche mit Radioblei.

A. Aktivierung von Metallsalzlösungen.

Die Uebertragbarkeit der Aktivität von Radioblei auf Wismuth machte auch die Aktivierungsfähigkeit anderer Metalle wahrscheinlich. Besonders geeignet erschienen mir für diesen Zweck die Platinmetalle, nachdem ich die Beobachtung gemacht hatte, dass eine Platinschale durch das in ihr erfolgte Abdampfen einer radiobleisalzhaltigen Lösung sehr kräftig aktiv wurde.

1. Aktivierung von Platinmetallen.

Je ein Teil Platin, Palladium, Rhodium und Irridiumchlorid wurde mit etwa der dreifachen Menge Bleichlorid aus Pechblende 3 Wochen in Lösung gelassen und dann wieder vom Blei getrennt. Platin und Rhodium konnten in neutraler, Palladium in alkalischer Lösung durch Formalin abgeschieden werden. Vom Irridium liess sich in neutraler Lösung nur ein geringer Teil reduzieren; die Hauptmenge fiel erst auf Zusatz von Kalilauge aus.

Nach sorgfältiger Reinigung wirkten sämtliche Platinmetalle in 14 ^{h} durch schwarzes Papier äusserst heftig auf die Platte und zwar weitaus stärker als das Blei, mit dem sie aktiviert worden waren. Ebenso war ihre α Strahlung bedeutend kräftiger wie die des ver-

wendeten Bleies. Letzteres hatte vor dem Aktivierungsversuche das Elektroskop etwa so rasch entladen wie Uranoxyduloxyd.

α und β Strahlung der vier Platinmetalle unmittelbar nach der Abscheidung, sowie ihr allmähliches Abklingen beim trockenen Aufbewahren sind aus folgender Tabelle ersichtlich. Die Zeiten geben die zum Spannungsabfall von 120—30 Volt erforderliche Anzahl von Sekunden an.

Entladungsdauer.

Zeit der Messung:	1. III. 03.	5. V. 03.	1. VII. 03.	25. I. 04.
Gips	1'25"	1'	1'20"	2'
Rh.	15"	20"	27"	50"
Irr. d. Formalin aus neutraler Lösung. (Sehr wenig Subst).	5"	3"	27"	45"
Irr. d. Formalin aus alkalischer Lösung .	35"	40"	50"	1'50"
Pall.	20"	30"	42"	1'30"
Pt.	20"	27"	47"	1'15"

Die β Strahlung war bei sämtlichen Metallen bereits am 5. V. 03 vollständig verschwunden.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass die vom Radioblei produzierte Aktivität unter geeigneten Bedingungen von andern Metallen gewissermassen aufgespeichert werden kann. Diese Metalle sind dann im stande, eine Zeit lang bedeutend intensivere Aktivität auszustrahlen wie das Pechblendeblei, durch welches sie aktiviert wurden.

2. Aktivierung von Gold, Silber und Quecksilber.

Gold, Silber und Quecksilbersalze konnten in Lösung durch überschüssiges Blei der Pechblende so stark aktiviert werden, dass sie nach der Abscheidung als Metalle das Elektroskop in 3"—5" entluden. Trotzdem zeigte

das Silber nur eine minimale, das Gold und das Quecksilber überhaupt keine β Strahlung.

Die entgegengesetzte Stellung die Gold, Silber und Quecksilber einerseits, die Platinmetalle andererseits im periodischen System einnehmen, kommt also auch in der Aktivierbarkeit zum Ausdruck. Erstere nehmen keine β Strahlung an, letztere eine äusserst heftige.

3. Aktivierung der Erdalkalimetalle.

Die Aktivierbarkeit scheint auch mit dem spezifischen Gewicht im Zusammenhange zu stehen. Alle Metalle, deren Aktivierbarkeit im vorhergehenden gezeigt wurde, gehören zu den Schwermetallen. Dass die Leichtmetalle sich in dieser Hinsicht anders verhalten, beweist das Beispiel der alkalischen Erden.

Je ein Teil Calcium-, Strontium- und Baryumnitrat wurde mit der 10fachen Menge Bleinitrat aus Pechblende 8 Tage in Lösung gelassen.

Nach der Entfernung des Bleies durch Schwefelwasserstoff wurden die Erdalkalien als Oxalate gefällt und zur Prüfung gebracht.

Baryum zeigte schwache β Aktivität, Calcium und Strontium erwiesen sich als β inaktiv.

Ihre Entladungsgeschwindigkeiten waren folgende:

Ca.	Sr.	Ba	U_3O_8
2′10″″	2′	1′50″	1′50″

Die Erdalkalien sind also viel schwächer aktivierbar wie die Schwermetalle und zwar nimmt bei ihnen die Aktivierbarkeit mit dem spezifischen Gewicht ab.

B. Aktivierung von Metallstücken.

Markwald[1]) zeigte, dass sich beim Einhängen eines Wismuthstabes in eine Poloniumlösung am Wismuth ein sehr stark aktives Metallhäutchen abscheidet.

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **33.** p. 3126 (1900).

Da die Poloniumlösung nach dieser Abscheidung an Aktivität dauernd geschwächt bleibt, so glaubte Markwald durch dieses Verfahren das Polonium[1]) von dem in Lösung zurückbleibenden Wismuth trennen zu können.

Ich versuchte daher, ob durch Einhängen eines Bleibleches in eine radiobleisalzhaltige Bleichloridlösung ein analoger Effekt zu erzielen wäre. Nach 48 Stunden zeigte sich an dem eingehängten Bleiblech keine Abscheidung, sondern nur eine geringe Oberflächenfärbung. Auf die Platte wirkte dieses Blech in 14 h durch schwarzes Papier hindurch sehr kräftig. Die Entladung des Elektroskops erfolgte in 5″ (Elektroskop ohne radioaktive Substanz 3′).

Das Bleistück wurde in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt und nach einem Jahre wieder geprüft. Das Elektroskop wurde jetzt in 30″ entladen (Elektroskop ohne radioakt. Substanz in 2′50″). Eine Wirkung auf die Platte durch schwarzes Papier konnte nicht mehr beobachtet werden.

Metallisches Blei nimmt also aus einer Radiobleilösung zwar Aktivität auf, scheidet aber den Aktivität erzeugenden Körper nicht ab. Das Wandern der Aktivität auf das aktivierbare Metall veranschaulicht auch folgender Versuch:

Taucht man einen Bleidraht nur zu $^1/_3$ seiner Länge in die aktive Bleichloridlösung, so erscheint nach 3 Wochen das 1. Drittel sehr stark α und β wirksam; die ausserhalb der Flüssigkeit befindlichen Teile sind gleichfalls aktiv (α und β), wenn auch viel weniger und erst gegen das freie Ende zu verschwindet die Aktivität vollständig.

Ein Wismuthkristall blieb auch nach 8 tägigem Verweilen in der Radiobleichloridlösung blank und

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **33**. p. 3126. (1900).

erwies sich darnach nur mässig α und β wirksam. Dieser Umstand zeigt, dass der Aktivität erzeugende Stoff des Bleies der Pechblende nicht indentisch mit dem Polonium ist, da ja letzteres durch Wismuth abgeschieden wird.

Durch weitere Versuche konnte ich nachweisen, dass sich alle diejenigen Metalle durch Einhängen in eine Radiobleilösung aktivieren lassen, deren Salze in Lösung aktiviert werden können. Gleichzeitiges Erwärmen der Lösung beschleunigt und verstärkt die Aktivitätsübertragung bedeutend. Dampft man z. B. Radiobleichlorid in einer Platinschale einigemale zur Trockene ein, dann entladet die Schale des Elektroskop momentan, während das Radioblei fast vollständig inaktiv ist.

Nach kurzer Zeit stellt sich indessen die Aktivität des Radiobleies wieder ein, während die des Platins allmählich abklingt. Einer Radiobleilösung kann man also die α Aktivität am bequemsten durch wiederholtes Abdampfen in einer Platinschale vorübergehend entziehen.

Am stärksten von allen Metallstücken lassen sich solche aus Palladium und Silber aktivieren. Erwärmt man diese Metalle einige Tage in einer Radiobleichloridlösung, so entladen sie das Elektroskop schon auf einige Zentimeter Entfernung momentan, ohne dass auch nur die Spur einer Abscheidung auf den blanken Metallflächen sichtbar ist. Das Palladium zeigt dabei im Gegensatze zum Silber gleichzeitig eine kräftige β Strahlung.

Der gleiche Effekt lässt sich schon in einer halben Stunde erzielen, wenn man die Metalle in einer ziemlich stark aktiven Radiobleichloridlösung erwärmt. (Das zur Lösung verwendete Salz soll das Elektroskop in einigen Sekunden entladen).

Die Anwesenheit von Wasserstoff in Palladium scheint keine Rolle zu spielen; wasserstofffreies und mit Wasserstoff gesättigtes Palladium liessen sich in gleicher Weise aktivieren.

Als letzterem der Wasserstoff im Vakuum durch schwaches Erwärmen entzogen wurde, blieb die Aktivität.

Ebenso wie Metallstücke können auch unlösliche Metallsalze aktiviert werden. Eine Platte aus geschmolzenem Chlorsilber entlud nach 14 tägigem Verweilen in einer Radiobleilösung das Elektroskop in 22″ (Elektroskop ohne aktive Substanz 2′30″). Eine minimale β Strahlung war gleichfalls vorhanden.

Die den festen Körpern induzierte α Wirkung verschwindet beim ruhigen Liegen sehr langsam. Erst nach mehreren Wochen zeigt sich eine allmähliche Abnahme. Wird ein Metallstück so heftig aktiviert, dass das Elektroskop von ihm auf mehrere Zentimeter Entfernung momentan entladen wird, dann kann eine Aktivitätsabnahme auch nach längerer Zeit noch nicht konstatiert werden. Eine das Elektroskop momentan entladende Palladiummünze zeigte nach 18 Monaten noch keine bemerkbare Verminderung der α Strahlung.

Bei Rotglut verschwindet die induzierte α Strahlung sehr rasch. Wird ein induzierter Körper geglüht, so verliert er die α Wirkung in wenigen Minuten, gleichgültig ob er als Metallstück in feste Form oder als Salz in Lösung aktiviert wurde. Den aktivierten Bleiblechen kann schon durch Umschmelzen die α Aktivität entzogen werden.

Die induzierte β Strahlung lässt sich auch durch sehr heftiges Glühen nicht verjagen.

Aktiviertes Palladium und Platin wirkten trotz mehrstündigen Glühens durch schwarzes Papier auf die Platte. Dagegen verschwindet die β Strahlung der

aktivierten Körper beim ruhigen Liegen regelmässig schon nach einigen Wochen, viel rascher als die α Strahlung.

Den in fester Form aktivierten Metallen haftet die α Strahlung nur an der Oberfläche an, während die durchdringende β Strahlung auch auf die im Innern der Metallstücke gelegenen Teile übergeht. Dies beweist folgender Versuch: Ein das Elektroskop momentan entladendes Palladiumblech mit schwacher β Strahlung wurde durch Königswasser in Chlorid übergeführt. Die Entladungsgeschwindigkeit des Chlorides betrug 55″ (Elek. o. radioak. Subst. 1′25″). Aus der Chloridlösung wurde durch Formalin wieder das Metall abgeschieden. Dieses zerstreute die Ladung des Elektroskops jetzt in 35″ (Leer 1′25″). Die β Strahlung war fast ebenso stark wie die des Bleches, während sie beim Chlorid etwas schwächer gewesen war.

Da nach unseren bisherigen Erfahrungen bei den beiden chemischen Umwandlungen nur ein geringer Aktivitätsverlust eingetreten sein konnte, so darf die bedeutend schwächere Wirkung des aus dem Chloride wiedergewonnenen Metalles nur durch die Annahme erklärt werden, dass die zuerst nur an der Oberfläche haftende und deshalb intensivere Aktivität jetzt auf die ganze Metallmasse verteilt war und so an Stärke verloren hat. Wäre das Metallstück durch die ganze Masse gleichmässig aktiviert gewesen, so hätte dasselbe auch nach der Wiederabscheidung annähernd die gleiche Aktivität behalten müssen.

Die β Strahlung dagegen, die offenbar bereits vorher im ganzen Metall gleichmässig vorhanden war, wurde durch diese Umwandlung nur wenig geschwächt.

Da für die Induktion der α Strahlung nur die Metalloberfläche in Betracht kommt, so kann tatsächlich ein ganz dünner Silberspiegel auf einer Glasplatte

eben so kräftig aktiviert werden, wie ein massives Silberstück mit gleicher Oberfläche.

Die Möglichkeit, aus aktiviertem Metall aktive Salze zu gewinnen, zeigt gleichzeitig, dass die Aktivität nicht etwa adhäsionsartig an diesen Metallen haftet. In diesem Falle müsste sie doch beim Auflösen des Metalles in einer Säure und beim Abdampfen der Lösung verschwinden. In Lösung aktiviertes Platinchlorid konnte nacheinander in Metall, Chlorid und Chlorür übergeführt werden, ohne dass die Aktivität verschwand. Die Entladungsgeschwindigkeit des Metalles betrug 3″, die des Chlorürs 8″. Der zwischen beiden bestehende Aktivitätsunterschied wird herbeigeführt durch den geringen Aktivitätsverlust beim Abdampfen der Chloridlösung, ein Verlust der ja auch beim Abdampfen der primär aktiven Salzlösungen eintritt, und durch die Vermehrung der absorbierenden Materie, welche die Anlagerung der Chloratome an das Metall mit sich bringt. Würde die induzierte Aktivität ihren Trägern nur äusserlich anhaften, so müsste sie bei derartigen chemischen Umwandlungen verloren gehen. Sie muss also ähnlich wie die primäre Aktivität an den Atomen haften, nur dass sie sich von dieser durch ihre begrenzte zeitliche Dauer unterscheidet.

Die Einwirkung elektrischer Ladungen auf aktivierte Metalle.

Nach der Anschauung Rutherfords besteht die α Strahlung aus fortgeschleuderten positiven Elektronen. Wenn diese Theorie richtig ist, dann sollte die Intensität der α Strahlung durch positive Elektriziät verstärkt, durch negative verringert werden. Wir liessen daher elektrische Ladungen auf aktivierte Silberbleche einwirken, die sich für diese Versuche besser eignen wie primär aktive Substanzen, weil sie Aktivitätsverluste

nicht mehr ergänzen können. Die α Strahlung zweier Silberbleche, die das Elektroskop momentan entluden, wurde aber dadurch nicht verändert, dass das eine mehrere Monate mit dem positiven, das andere mit dem negativen Pol einer Zambonischen Säule (von 10000 Braunstein-Zinkplättchen) verbunden war.

Ebenso wenig erfuhr die Aktivität der Bleche eine Veränderung, als wir sie 50 Stunden lang an die Pole eines in Gang gesetzten Funkeninduktors brachten. Die Spannungsdifferenz der beiden Pole betrug etwa 50000 Volt.

Ein Unterschied in der Aktivität der beiden Bleche zeigte sich endlich auch dann nicht, als wir jedes von ihnen zwischen zwei je $^1/_2$ cm von einander entfernte Bleiplatten brachten, (die Silberplatten berührten die Bleiplatten nicht) und durch eine Accumulatorenbatterie dem einen Plattenpaar 4 Wochen lang eine Spannung von + 55 Volt, dem andern eine solche von — 55 Volt mitteilten.

Mehrmonatliches Verweilen an den Polen eines Magneten konnte auf aktivierte Metalle gleichfalls keine Wirkung ausüben.

Das Ergebnis dieser Versuche lässt also keinen näheren Zusammenhang zwischen Radioaktivität und elektrischer Energie erkennen und bestätigt die Folgerungen aus den Ruthenford'schen Anschauungen nicht.

IV. Versuche zur Trennung des Radiobleies vom inaktiven Blei.

Darstellung des Radiobleies und seine qualitativen Merkmale.

Nach Analogie von Radium und Baryum konnte man erwarten, dass der radioaktive Bestandteil des Bleies der Pechblende in analytischer Beziehung sich vom gewöhnlichen Blei nicht hinreichend unterscheiden würde, um direkte Trennungsmethoden zu ermöglichen. In der Tat gelang es nur durch langwierige Fraktionierungsprozesse eine erhebliche Anreicherung des wirksamen Stoffes und damit eine beträchtliche, dauernde Verstärkung der Radioaktivität zu erreichen.

Um zu entscheiden, welche Teile bei der Kristallisation eine Erhöhung ihres Gehaltes an Radioblei erfahren hatten, brauchte nur ihre Aktivität mit der des Ausgangsmaterials verglichen zu werden. Wegen der Induktion jedoch, die das Radioblei auf das Blei ausübt, konnte die Aktivitätsprüfung erst einige Monate nach der Abscheidung erfolgen, so dass sichere Resultate über die Wirkung der Fraktionierung erst nach langwierigen Versuchen gewonnen werden konnten.

Lässt man z. B. das Bleinitrat der Pechblende aus Wasser teilweise auskristallisieren, so ist der ge-

löste Anteil zunächst äusserst heftig α und β aktiv, der auskristallisierte hingegen fast vollständig inaktiv. Im Verlaufe von einigen Monaten nimmt der schwer lösliche Teil bis zur Erreichung eines gewissen Maximums an Aktivität fortwährend zu, während der leichter lösliche seine Aktivität bis auf einen geringen Bruchteil einbüsst.

Offenbar ist das Radiobleinitrat schwerer löslich wie das Bleinitrat und geht daher beim Erkalten einer gesättigten Lösung beider Stoffe grösstenteils in die Kristalle über, nachdem es seine Aktivität an die in Lösung verbleibenden Bleiteile abgegeben hat. Da diese nur wenig Radioblei enthalten, so müssen sie den grössten Teil ihrer nur induzierten Aktivität wieder verlieren. Die Kristalle hingegen nehmen solange an Aktivität zu, bis das beigemengte Radioblei seine frühere Stärke erreicht hat.

1. Zur Fraktionierung kann an Stelle des Nitrates noch zweckmässiger das Chlorid verwendet werden. Man löst dann das Salz in heissem Wasser und trennt die beim Erkalten ausfallenden Kristalle durch Dekantieren von der Mutterlauge. Aus dieser werden durch vorsichtiges Eindampfen noch mehrere Kristallpartien gewonnen. Jede Fraktion wird jetzt getrennt abermals umkristallisiert, wobei immer diejenigen Teile vereinigt werden, welche ungefähr die gleiche Aktivität besitzen. Nach oftmaliger Wiederholung des Verfahrens sind schliesslich die leichtest löslichen Teile fast frei von Radioblei, während die schwerst löslichen ziemliche Mengen davon enthalten.
2. Eine zweite Methode zur Trennung von Blei und Radioblei gründet sich auf die geringere Löslichkeit des Radiobleisulfates in Salpetersäure.

Man versetzt eine stark salpetersäurehaltige Nitratlösung beider Stoffe mit wenig schwefliger Säure, so dass sich der entstehende Sulfitniederschlag beim Umrühren leicht auflöst. Die schweflige Säure wird durch die freie Salpetersäure langsam zu Schwefelsäure oxydiert und veranlasst so ganz allmählich die Bildung eines weissen Sulfatniederschlages. Führt man diesen in Nitrat über und wiederholt das Verfahren, so bekommt man ein sehr stark und dauernd aktives Sulfat.

3. Radiobleinitrat ist in der Hitze schwerer zersetzlich wie Bleinitrat. Diese Eigenschaft kann gleichfalls zur Konzentrierung des Radiobleies verwendet werden. Man erhitzt das Gemisch beider Nitrate mehrere Stunden auf etwa 200° und zieht es nach dem Erkalten mit Wasser aus. Die Lösung enthält die Hauptmenge des Radiobleies, das auch bei Wiederholung des Verfahrens in den durch Hitze nicht zersetzten Anteilen sich findet.
4. Die bemerkenswerteste analytische Eigenschaft des Bleies ist seine durch Elektrolyse einer salpetersauren Lösung erfolgende Abscheidung als Dioxyd. Das Radioblei teilt auch diese Eigenschaft mit dem Blei und wird sogar noch etwas rascher abgeschieden wie dieses. Elektrolysiert man ein Nitratgemisch beider Stoffe nur teilweise, so enthält das ausgeschiedene Dioxyd einen grösseren Prozentsatz an Radioblei wie die Lösung. Durch mehrmalige fraktionierte Elektrolyse erfahren die leichtest elektrolysierbaren Teile eine ziemlich starke Anreicherung ihres Gehaltes an Radioblei. Mangels genügend grosser Platinschalen konnte dieses Verfahren

nur in bescheidenem Masstabe angewandt werden. Jedenfalls aber beweist seine Verwendbarkeit zur Anhäufung des Radiobleies mehr wie alle andern Trennungsmethoden, dass das Radioblei in analytischer Beziehung den andern radioaktiven Materien fernsteht und dass das Blei der Pechblende seine Aktivität nicht etwa kleinen, schwer zu entfernenden Quantitäten dieser fremden Stoffe verdankt, sondern dem Radioblei, das zum gewöhnlichen Blei in nächster Verwandtschaft steht.

5. Radiobleichlorid ist etwas leichter flüchtig wie das gewöhnliche Bleichlorid. Erhitzt man daher das Bleichlorid der Pechblende solange, bis ein Teil sich verflüchtigt, so enthält dieser mehr Radioblei wie der Rückstand.
6. Die einfachste und am raschesten zum Ziel führende Methode zur Trennung von Blei und Radioblei beruht auf der leichteren Reduzierbarkeit des geschmolzenen Radiobleichlorides. Trägt man in geschmolzenes Bleichlorid der Blende geringe Mengen Zink ein und hält die Masse noch mehrere Stunden flüssig, so erhält man nach dem Abgiessen der Salzschmelze einen Metallregulus, der dauernd sehr stark aktiv ist. Durch seine Ueberführung in Chlorid und abermalige Behandlung mit Zink lässt sich eine weitere dauernde Verstärkung der Aktivität erzielen.

Die nach den angegebenen Methoden gewonnenen stark radiobleihaltigen Präparate unterscheiden sich nach ihrer Ueberführung in die Chloride bereits äusserlich von gewöhnlichem Bleichlorid. Beim Uebergiessen des Oxydes mit Salzsäure tritt manchmal intensive Rotfärbung auf. Die Chloridkristalle bestehen aus kurz

abgeschnittenen, manchmal federförmig aneinandergereihten Prismen, die im Gegensatz zum Bleichlorid weiss und undurchsichtig sind. Beim längeren Stehen, rascher beim Erwärmen färben sie sich rosa unter Bildung basischer Salze. Ihre zunächst unbedeutende Aktivität nimmt beim trockenen Aufbewahren stark zu und bleibt dann auch bei jahrelangem Liegen konstant. Entfernt man die Aktivität durch Wismuth in der früher beschriebenen Weise, so stellt sie sich beim Aufbewahren des Präparates von selbst wieder ein.

Diese Aktivität kann nicht etwa durch Beimengungen von Radium, Aktinium oder Polonium verursacht werden, weil sie auch durch die der Aequivalentgewichtbestimmung und Aufnahme des Funkenspektrums vorhergehende abermalige sorgfältige Reinigung nicht vermindert wurde. Bei dieser Reinigung wurde das Radioblei als Chlorid in $^1/_3$% Salzsäure gelöst (Polonium ist in $^1/_3$% Salzsäure unlöslich), und hierauf succesive durch Schwefelwasserstoff als Sulfid (Radium und Aktinium sind durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar), durch Ammoniak als Hydroxyd, durch Elektrolyse als Dioxyd und schliesslich abermals durch Ammoniak als Hydroxyd abgeschieden. Letzteres ist im Gegensatz zum weissen Bleihydroxyd schwach gelb gefärbt.

Spektrum.

Zur photographischen Aufnahme des Spektrums wurden Graphitstäbchen mit Chloridlösung getränkt. Die gut getrockneten Stäbchen wurden mit den Polen eines kräftigen Funkeninduktors verbunden und das Spektrum des zwischen zwei Stäbchen überspringenden Funkens durch einen Quarzspektrographen aufgenommen[1]).

[1]) Nähere Beschreibung des von der Firma Steinheil gelieferten Spektrographen: Zeitschr. für Instrumentenkunde. Sept. 1902; Aug. 1904.

Die aufgenommenen Photogramme zeigen ausser den Luft- und Bleilinien eine Reihe charakteristischer Linien, die sich auch von den Linien der im folgenden beschriebenen Begleiter des Radiobleies wohl unterscheiden. Sie können also nur vom Radioblei selbst herrühren. Die Wellenlängen der Hauptlinien wurden durch Vergleich mit den gleichfalls photographierten Kadmiumlinien graphisch bestimmt. Sie betragen:

221,8 μ; 223,0 μ; 224,0 μ; 226,3 μ; 227,5 μ; 228,7 μ; 278,0 μ; **289,5** μ; **293,6** μ; **306,0** μ; **324,9** μ; **328,0** μ;

Von einer genaueren Bestimmung der Wellenlängen, zu der ein Spektrograph mit viel grösserer Dispersion notwendig wäre, wurde einstweilen abgesehen, weil es zunächst nur darauf ankam, zu zeigen, dass das Radioblei ein selbständiges Spektrum besitzt.

Aequivalentgewichtbestimmung.

Zum Zwecke der Aequivalentgewichtbestimmung wurde das Hydroxyd in Salpetersäure gelöst und die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel zur Trockene abgedampft. Das erhaltene bei 100° getrocknete Nitrat wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat übergeführt und dieses bei beginnender Rotglut zur Gewichtskonstanz gebracht. Aus dem Verhältnisse von Nitrat zu Sulfat liess sich das Aequivalentgewicht berechnen nach der Formel $\frac{X + 62}{X + 48} = \frac{\text{Nitrat}}{\text{Sulfat.}}$

Wiederholte Versuche hatten vorher gezeigt, dass sich für Blei aus der Ueberführung von Nitrat in Sulfat das theoretische Aequivalentgewicht ergibt.

Eine Bestimmung von elektrolytisch gereinigtem inaktivem Blei gab z. B. folgende Werte:

Angewandt Nitrat	Gefunden Sulfat	Berechnet Sulfat	Gefunden Aequiv.
0,2564 gr	0,2348 gr	0,2347 gr	103,5

Berechnet Aequiv. 103,8

Die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Radiobleipräparate ergaben bei zahlreichen Aequivalentgewichtbestimmungen stets andere Werte wie das gewöhnliche Blei. So ergaben z. B. zwei Präparate folgende Werte:

Angewandt Nitrat	Gefunden Sulfat	Berechnet Sulfat	Berechnet Aequiv-Gew.
I. 0,5550	0,5050	0,5081	93,40
II. 0,3436	0,3126	0,3145	93,17

Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich für das Radioblei, welche Wertigkeit man ihm auch zuschreiben mag, ein anderes Aequivalentgewicht als für das gewöhnliche Blei.

Einen Schluss auf das Atomgewicht kann man aber hieraus noch nicht ziehen, weil sich vorerst nicht angeben lässt, ob die das Aequivalentgewicht beeinflussende Beimengung sowohl in Nitrat wie in Sulfat zweiwertig wirkt.

Ausserdem hat man allen Grund, anzunehmen, dass die gewichtsanalytischen Bestimmungen von Verbindungen radioaktiver Atome mit grossen Fehlern behaftet sein können. Weiss man doch vom Radiumbromid und Chlorid, dass beide in wässriger Lösung wie im festen Zustande Hologen verlieren, wobei sichtbare Färbungen auftreten; man ist daher nicht sicher, dass die betreffende Verbindung normale Zusammensetzung hat. Jeder Verlust an Halogen macht aber das Resultat der Aequivalentgewichtbestimmung unsicher.

Wenn in unserm Falle z. B. das Sulfat unter der Wirkung der Radioaktivität bei der beginnenden Rot-

glut im Gegensatze zum gewöhnlichen Blei Schwefelsäure verliert, dann muss das Aequivalentgewicht sinken.

Die Aequivalentgewichtbestimmung soll daher einstweilen nur als ein diagnostisches Hilfsmittel betrachtet werden, welches ebenso wie die primäre Aktivität und das Spektrum beweist, dass das Radioblei ein eigenartiger bisher unbekannter Stoff ist, der sich vom Blei wohl unterscheidet, wenn er ihm auch in seinem chemischen Verhalten ähnlich nahe steht, wie das Radium dem Baryum.

V. Das Blei X.

Darstellung.

Im Blei der Pechblende findet sich ausser dem Radioblei noch ein aktiver Bestandteil, der sich gleichfalls vom Blei wohl unterscheiden lässt. Da er eine vollständige Analogie zu dem von Rutherford beschriebenen Thor X[1]) und dem Uran X von Crookes[2]) darstellt, wollen wir ihn als Blei X bezeichnen. Seine Darstellungsweise ist folgende:

1. Man dampft das von Wismuth befreite (am besten trennt man Blei vom Wismuth nach Classen durch Abdampfen des Nitrates zur Wasserbad-Trockene und Ausziehen mit 1%iger Ammonnitratlösung, wobei basisches Wismuthnitrat zurückbleibt) Bleichlorid der Pechblende wiederholt mit Wasser zur Trockene ein und zieht schliesslich die Kristallmasse mit heissem Wasser aus. Blei geht dabei grösstenteils in Lösung, während Blei X als weisses Oxychlorid zurückbleibt. Um das noch beigemengte gewöhnliche Blei zu entfernen, wird der Rückstand durch Abdampfen mit Salzsäure wieder in Chlorid

[1]) Journ. Chem. Soc. London. **81.** p. 321.
[2]) Proc. Royal. Soc. London **66.** p. 406 (1900).

übergeführt und dieses längere Zeit mit einer verdünnten Lösung von chlorsaurem Kalium erwärmt. Der Zusatz von Kaliumchlorat beschleunigt die Hydrolyse, indem die frei werdende Salzsäure in leicht flüchtiges Chlor übergeführt wird. Blei X scheidet sich in weissen Flittern aus, die durch Filtrieren vollständig von dem gelösten Blei getrennt werden können.

2. Die Salze des Blei X sind entsprechend ihrer leichteren Hydrolysierbarkeit auch in der Hitze unbeständiger wie die analogen inaktiven Bleisalze. Zur Trennung kann man daher Chlorid oder Nitrat beider Stoffe mehrere Stunden lang auf ungefähr 130° erhitzen und das dabei unzersetzt bleibende Bleisalz in Lösung bringen. Durch Wiederholung des Verfahrens nach dem Abdampfen mit Säure kann das Blei fast vollständig entfernt werden.

3. Am bequemsten trennt man Blei und Blei X in folgender Weise: Man übergiesst die Chloride mit heisser etwa 5% Salzsäure, lässt dann etwas mehr Schwefelsäure zufliessen als zur Ueberführung des Chlorides in Sulfat notwendig ist und giesst schliesslich Alkohol zur Flüssigkeit, bis sie etwa 30% davon enthält. Die Flüssigkeit lässt man unter häufigem Umrühren mehrere Tage lang stehen und filtriert dann ab. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Schwefelammon zunächst eine tief schwarzbraune kolloidale Lösung, aus der sich nach einigen Stunden das Blei X-Sulfid in schwarzbraunen Flocken abscheidet. Das so gewonnene Sulfid ist frei von Blei, da dieses in einer alkoholischen schwach schwefelsäurehaltigen Lösung vollständig unlöslich ist.

Analytisches Verhalten des Blei X.

Das analytische Verhalten des Blei X steht in der Mitte zwischen Blei und Wismuth.

Die Hydrolysierbarkeit seiner Salze ist grösser wie die der Blei- aber geringer wie die der Wismuthsalze.

Das Chlorid besteht aus glänzenden Schuppen von der Form des Bleichlorides, die bereits bei längerem Kochen mit reinem Wasser in weisse wasserunlösliche Flitter übergehen. Diese sind im Gegensatze zu dem feinpulvrigem Wismuthoxychlorid in $^1/_3\%$ Salzsäure leicht löslich.

Im Gegensatze zum Bleichlorid ist das Chlorid des Blei X in Sprit merklich löslich, steht aber dem Wismuthchlorid in dieser Beziehung nach. Das Jodid ist braungelb gefärbt.

Leitet man in die Chloridlösung Schwefelwasserstoff, so bildet sich zunächst eine grauschwarze Trübung, die sich erst nach einigen Stunden zu schwarzbraunen Flocken verdichtet. Diese sind in warmer verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich, während das dunkelbraune Wismuthsulfid selbst durch längeres Erwärmen mit starker Salzsäure nicht vollständig zersetzt wird.

Ammoniak fällt ein schwach gelb gefärbtes Hydroxyd aus, das beim Erwärmen in glänzende Kristallblättchen übergeht.

Aktivität des Blei X.

Unmittelbar nach der Abscheidung schwärzt das Blei X bereits in $^1/_4$ Stunde durch schwarzes Papier und Aluminiumblech hindurch die photographische Platte sehr kräftig. Lässt man es mehrere Stunden auf die Platte einwirken, so wird bei der Entwicklung das von den Strahlen getroffene Halogensilber vollständig reduziert. Die Schwärzung der Platte erstreckt sich nicht nur auf die unmittelbar unter der Substanz

gelegenen Teile, sondern weit darüber hinaus. Das Bild erscheint von einem dichten, gegen die Peripherie zu schwächer werdenden Schleier umgeben.

Im Verlaufe von 4 Wochen sinkt die durchdringende Strahlung auf einen geringen Betrag ihrer ursprünglichen Stärke und bleibt dann konstant. Eine vorübergehende Verstärkung erfährt sie wieder, wenn man das Blei X einige Minuten lang mit Kathodenstrahlen bestrahlt. Sein Sulfat sendet dabei ein blassblaues Fluoreszenzlicht aus. Wismuthsulfat gibt unter denselben Bedingungen kein Fluoreszenzlicht, Bleisulfat ein intensiv dunkelblaues.

Die α Strahlung des frisch abgeschiedenen Blei X ist so stark, dass ein mehrere Zentimeter von der Substanz entferntes Elektroskop momentan entladen wird. Sidotsche Blende oder Baryumplatincyanür werden zu lebhaftem Leuchten veranlasst. Durch oftmaliges Abdampfen der schwach salzsauren Chloridlösung, durch wiederholtes Abrauchen mit Schwefelsäure, sowie auch durch Schmelzen des Oxydes oder des Metalles tritt keine bemerkbare Abnahme der Aktivität ein. Eine solche zeigt sich beim trockenen Aufbewahren der Substanz erst nach mehreren Monaten ganz allmählich. Blei X ist demnach ein Stoff, der zwar seine Aktivität nicht so leicht abgibt wie ein gewöhnlicher induzierter Körper, der aber doch nicht dauernd aktiv ist wie Radium und Radioblei.

Das Aequivalentgewicht des Blei X, das in der bereits beschriebenen Weise bestimmt wurde, ist stets etwas niedriger wie das des gewöhnlichen Bleies.

Im Funkenspektrum beider Stoffe zeigten sich nur geringfügige Unterschiede.

Aus alle dem folgt, dass Blei X mit gewöhnlichem Blei zwar nicht identisch ist, aber sich von diesem doch nicht hinlänglich unterscheidet, um als selbständiges

Element aufgefasst werden zu müssen. Betrachtet man die allmählich abklingende, anfangs sehr bedeutende Aktivität und vergleicht damit die dauernde Wirksamkeit des bereits beschriebenen Radiobleies, so kommt man zu dem Schlusse, in diesem den primär aktiven Stoff anzunehmen, und das Blei X als dessen Derivat, als induziertes Blei aufzufassen. Wollte man die von Rutherford für Aktinium und Thor X abgeleiteten Anschauungen auf unsern Fall anwenden, so müsste man sagen: Blei X ist ein mit den Zersetzungsprodukten von Radioblei beladenes gewöhnliches Blei, das nur so lange aktiv ist und sich nur so lange vom gewöhnlichen Blei in seinem chemischen Verhalten unterscheidet, bis die ihm anhaftenden Beimengungen dem radioaktiven Zerfall erlegen sind.

VI. Die Begleiter des radioaktiven Bleies.

Das in der beschriebenen Weise gewonnene Blei der Pechblende enthält ausser den radioaktiven Bestandteilen noch geringe Mengen dreier inaktiver, unbekannter Elemente, die kurz mit A, B und C bezeichnet werden sollen. Da die quantitativen Bestimmungen, welche Aufschluss über ihre Atomgewichte und Stellungen im periodischen System erbringen sollen, noch zu keinem endgültigen Abschlusse gebracht werden konnten, so sollen im folgenden nur ihre Darstellungsweisen und wichtigsten qualitativen Merkmale beschrieben werden.

Element A.

Darstellung.

Man dampft das Chlorblei der Pechblende mit einer Lösung von salzsaurem Hydrazin zur Trockene und erhitzt dann das Gemisch auf einem Gasofen bis zur Zersetzung des Hydrazinsalzes. Die Masse färbt sich dabei schwarzbraun und es hinterbleiben nach dem Extrahieren des Bleies mit Wasser und verdünnter Salzsäure schwarzbraune Flocken, die durch Waschen mit Ammoniak von Wolfram befreit werden. Löst man sie in konzentrierter Salpetersäure und setzt hierauf etwa die zehnfache Menge Wasser hinzu, so wird A in Form eines dunkelbraunen Oxydes ausgefällt,

das zuerst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Salzsäure ausgewaschen wird. Durch Erhitzen des aus der ammoniakalischen Oxydlösung enthaltenen Trockenrückstandes im Wasserstoffstrom erhält man A in elementarer Form.

Qualitative Merkmale.

Der durch mehrmalige Wiederholung der angegebenen Reinigungsmethoden gewonnene Körper A zeigt im wesentlichen folgende Eigenschaften:

Erhitzt man irgend eine seiner Verbindungen mit salzsauren Hydrazin bis zur Zersetzung des Hydrazinsalzes oder leitet bei beginnender Rotglut Wasserstoff darüber, so erhält man das freie Element je nach der Temperatur in Gestalt schwarzer oder schwarzgrauer Blättchen von metallischem Aussehen. Diese sind unlöslich in Salzsäure und werden auch von verdünnter Salpetersäure nur langsam angegriffen. Von konzentrierter Salpetersäure werden sie in der Wärme allmählich gelöst. Durch Erhitzen im Chlorstrom werden sie als gelblich weisses Sublimat verflüchtigt.

Beim Abdampfen der salpetersauren Lösung hinterbleibt ein Oxyd als schwarze, kristallinische Masse, die in dünneren Schichten bräunliche Färbung zeigt.

Dieses Oxyd ist bereits bei 150° merklich flüchtig. In konzentrierter Salzsäure ist es fast unlöslich, während es von konzentrierter Salpeter- oder Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe gelöst wird. Beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser fällt das Oxyd in Form von dunkelbraunen Flocken fast vollständig wieder aus. Frisch gefällt wird es von neutralem Wasser leicht in kolloidaler Weise gelöst. Dampft man das Oxyd mit Salzsäure ab, so tritt keine Gewichtsveränderung ein. Bei Gegenwart von Wasser findet also keine Chloridbildung statt.

In Ammoniak löst sich das Oxyd mit schwarzbrauner, in Alkalihydroxyd mit rötlich schwarzbrauner Farbe. Als Trockenrückstand der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt eine glänzend schwarze, in dünneren Schichten braune Masse, die über 100^0 unter Gewichtsverlust allmählich hellere Färbung annimmt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in den alkalischen Lösungen keinen Niederschlag.

Aus der Lösung des Oxydes in Kalilauge fällt Bleihydroxyd nach einigem Stehen dunkle Flocken. Baryumhydroxyd ruft sofort einen grauen Niederschlag hervor, der beim trockenen Erhitzen intensiv rot wird.

Schmilzt man das Oxyd mit Salpeter, so hinterbleibt nur der kleinere Teil in der weissen Schmelze, während der grössere sich als weisses Sublimat verflüchtigt. Man kann A daher sogar direkt aus Uranpecherz durch Schmelzen mit Salpeter gewinnen.

Aus den angegebenen Reaktionen geht hervor, dass das Element A zu den Metalloiden gehört. Sein Oxyd löst sich daher nur in konzentrierten Säuren und wird aus diesen Lösungen bereits durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Beim Abdampfen der Säuren hinterbleiben keine Salze, sondern nur das Oxyd. Das Chlorid ist nach der Art der Metalloidchloride nur auf trockenem Wege darstellbar. Dagegen besitzt das Oxyd offenbar den Charakter einer schwachen Säure, etwa von der Art der Tellursäure. Wie diese bildet es leicht lösliche Alkalisalze, ein schwer lösliches Baryum- und ein schwer lösliches Bleisalz.

A gehört nach seinem chemischen Verhalten im periodischen System wahrscheinlich in die Nähe des Tellurs, von dem es aber infolge seiner viel geringeren Reduzierbarkeit leicht unterschieden und getrennt werden kann.

Spektrum.

Das Funkenspektrum von A (die Graphitstäbchen wurden mit ammoniakalischer Oxydlösung getränkt) ist dadurch sehr charakteristisch, dass es mehrere Streifen besitzt, die sich aus zahlreichen, feinen dicht neben einanderliegenden Linien zusammensetzen.

Die Wellenlängen der wichtigsten Linien sind:

244,0 μ	**306,4** μ
266,7 „	354,7 „
270,7 „	358,0 „
271,0 „	

Die deutlichsten Linienserien erstrecken sich:

von	221,0 μ	bis	223,0 μ;
„	235,0 „	„	238,0 „;
„	281,0 „	„	298,6 „;
„	307,0 „	„	337,0 „.

Unter den zahlreichen Linien dieser Serien treten schärfer hervor die Linien mit den Wellenlängen:

281,0 μ		
283,7 μ	(Doppellinie)	328,2 μ
295,4 „		328,7 „
298,0 „		
298,6 μ		

Element B.

Darstellung.

Man behandelt das Chlorblei der Pechblende in der für die Darstellung von A angegebenen Weise mit Hydrazinchlorid. B ist zwar nach der Reduktion mit Hydrazin in verdünnter Salzsäure und in Ammoniak ebenso wie A fast unlöslich, wird aber im Gegensatze zu A aus der salpetersauren Lösung durch Wasser nicht ausgefällt. Der Trockenrückstand der salpetersauren Lösung wird durch Abdampfen mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt, dieses in Wasser gelöst und

hierauf aus der mit Salzsäure versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff das Sulfid von B gefällt.

Qualitative Merkmale.

Bei der Elektrolyse der mit überschüssigem Ammonoxalat versetzten Nitratlösung wurde B an der Platinkathode als bronzefarbiger Metallüberzug ausgeschieden. Dieser nahm an der Luft lebhafte Anlauffarben an und löste sich beim Unterbrechen des Stromes wieder auf.

Auch in Salpetersäure löst sich das Metall leicht. Nach dem Verjagen der Säure hinterbleibt ein gelblicher Rückstand, der beim Abrauchen mit Schwefelsäure keine Gewichtsveränderung erleidet. Er besteht also wahrscheinlich aus dem Oxyd von B.

Durch Abdampfen mit Salzsäure geht dieses Oxyd in das bräunlich gelbe, in Wasser leicht lösliche Chlorid über. Dieses zeichnet sich durch grosse Flüchtigkeit aus, kann aber im Gegensatze zum Arsenchlorid auf dem Wasserbade nach Zusatz von Reduktionsmitteln nicht verjagt werden. Beim Erhitzen im Chlorstrom geht es sogar durch eine mit Wasser gefüllte Vorlage grösstenteils hindurch und wird erst von Lauge vollständig absorbiert.

Schwefelwasserstoff erzeugt in salzsaurer Lösung erst nach einigen Minuten ein schwach bräunlichgelbes Sulfid. Die Fällung erfolgt nur bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig. Das Sulfid ist in neutralem Wasser sofort kolloidal löslich. Auch von Schwefelalkali wird es sehr leicht gelöst. Von starker Salzsäure wird es erst in der Hitze allmählich zersetzt.

B zeigt also in seinem analytischen Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Arsen. Es unterscheidet sich aber von diesem wesentlich durch die Zersetzbarkeit des Sulfides mit Salzsäure, sowie durch die geringere Flüchtigkeit des Chlorides. Letztere ermöglicht eine

Reduktion beim Erwärmen mit Hydrazinchlorid und damit auch eine Trennung von dem unzersetzt flüchtigem Arsenchlorür.

Spektrum.

Die Aufnahme des Funkenspektrums bestätigte die aus dem analytischen Verhalten gezogenen Schlüsse. B zeigt ein Spektrum, das wesentlich verschieden ist von dem des Arsens und der anderen Metalle, deren Sulfide in Schwefelalkali löslich sind.

Die Wellenlängen der wichtigsten Längen sind:

214,0 μ	219,9 μ
214,2 „	220,1 „
216,8 „	220,5 „
216,9 „	220,8 „
217,1 „	221,1 „
217,5 „	221,9 „
218,8 „	226,7 „
219,4 „	227,5 „
219,6 „	228,8 „

Element C.

Darstellung.

Man trägt in geschmolzenes Chlorblei der Blende ebenso wie bei der Darstellung von Radioblei kleine Mengen Zink ein und giesst dann die Salzschmelze von dem ausgeschiedenen Regulus ab. Dieser wird nach dem Lösen in Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt. Auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge wird das zunächst gefällte Bleihydroxyd rasch gelöst, während der Körper C in Gestalt heller Flocken abgeschieden wird, die sich rasch dunkler und nach kurzer Zeit tiefschwarz färben. Bei mehrmaligem Lösen in heisser Salzsäure und darauffolgender Abscheidung mit Lauge können sie vollständig von Blei und den allenfalls beigemengten kleinen

Quantitäten Wismuth befreit werden. Durch successives Ausscheiden mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelammon wird C schliesslich vollständig rein erhalten.

Qualitative Merkmale.

Die auffallendste Reaktion des Körpers C besteht darin, dass er in jeder Form auf Zusatz von kalter Kalilauge ohne Zugabe irgend eines Reduktionsmittels nach kurzer Zeit schwarze Flocken bildet. Sie können nicht aus fein verteiltem Metall bestehen, weil sie sich in verdünnter Salzsäure leicht ohne Gasentwicklung lösen. Wahrscheinlich stellen sie ein wasserarmes Oxyd von der Art des Kupferoxydes dar, nur dass eben ihre Bildung bereits in der Kälte eintritt.

Durch Eindampfen der salzsauren Lösung erhält man braungelbes Chlorid, das beim Stehen an der Luft allmählich gelblichweiss wird. In Wasser ist es nur wenig mit schwach gelblicher Farbe löslich; leicht dagegen wird es von Salzsäure mit intensiv grünlich gelber Färbung gelöst. Wasser, konzentrierte Salpetersäure und Ameisensäure rufen in dieser Lösung eine weisse pulvrige Trübung hervor. Auch nach wiederholtem Abdampfen mit Ameisensäure und Salzsäure behält das Chorid seine braungelbe Farbe und seine Leichtlöslichkeit in Salzsäure; es wird also offenbar nicht reduziert.

Ammoniak fällt weisse allmählich gelb werdende Flocken.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bildet sich ein bräunlich schwarzgraues Sulfid; auch Schwefelammon scheidet ein schwarzbraunes Sulfid ab. Dieses wird von starker Salzsäure erst in der Hitze zersetzt.

Aus der weissen Salpeterschmelze werden beim Uebergiessen mit Wasser weisse Flocken erhalten, die auf Zusatz von Lauge sofort schwarz werden.

Die Phosphorsalzperle der Oxydationsflamme erscheint in der Hitze gelb, in der Kälte farblos. In der oberen Reduktionsflamme bildet sich eine flockige weisse Trübung, in der unteren eine flockige bernsteinartige.

C gehört zu den Elementen, welche sich sehr stark aktivieren lassen; seine nach der Abscheidung sehr kräftige Aktivität verschwindet jedoch allmählich vollständig.

Spektrum.

Das Funkenspektrum von C (Chlorid) erstreckt sich weit ins Ultraviolett und besitzt eine Reihe sehr scharfer, lichtstarker Linien.

211,2 μ	**232,0** μ	274,0 μ
212,0 „	**232,7** „	272,2 „
213,9 „	**234,7** „	**277,0** „
216,8 „	235,0 „	**328,6** „
218,2 „	236,5 „	338,4 „
219,0 „	237,0 „	
219,7 „	**241,7** „	
220,9 „	**241,8** „	
222,7 „	**244,2** „	
	247,2 „	

Anhang.

Während meiner Arbeit über das radioaktive Blei machte ich die Beobachtung, dass Lösungen von Chlorblei in Natriumthiosulfat am direkten Sonnenlichte bisweilen schön mennigrote Abscheidungen liefern, während im diffusen Licht oder im Dunkeln nur schwarzes Schwefelblei ausfällt.

Ich habe diese Erscheinungen weiter verfolgt und die Natur der im Lichte entstehenden roten Verbindungen ermittelt. Dabei ergab sich zunächst, dass nur bei Anwesenheit von Chlor-, Brom-, Jod- oder Rhodan-Salz, und nur bei Anwendung verdünnter Lösungen schön gefärbte Niederschläge sich bilden, die aus Halogenbleipolysulfiden bestehen.

Als Ausgangsmaterialien dienten a) eine aus kristallisiertem, gewöhnlichem Chlorblei bereitete, kalt gesättigte, wässrige Lösung von ca. 1 : 100 Gehalt und b) eine Natriumthiosulfatlösung, die 4 g kristallisiertes Salz in 100 ccm enthielt.

Durch Vermischen von a) und b) im Verhältnis von 1 : 1.5 ensteht eine farblose Flüssigkeit, die man in den ca. 1/2 cm weiten Zwischenraum zweier in einander gestellter Bechergläser bringt, deren inneres mit Eis gefüllt wird. Setzt man dieses System dem direkten Sonnenlichte aus, so zeigt sich bald eine

rötliche Trübung, die nach einigen Stunden als roter Ueberzug an der Innenwand des äusseren Glases haftet. Während der ganzen Expositionsdauer soll die Temperatur nicht wesentlich über 0^0 steigen, da sonst die Abscheidung dunkler wird und schliesslich in Schwefelblei übergeht. Dieses findet auch statt, wenn man das Ganze nachträglich im Dunkeln stehen lässt. Durch Abfiltrieren im direkten Licht, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen mit absolutem Alkohol und Aether erhielt ich Präparate, die unter dem Miskroskop einheitlich rot und fein kristallinisch erschienen.

Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0.1264 g Sbst. : 0.1404 g $PbSO_4$. 0.1659 g $BaSO_4$.
0.0756 g Sbst. : 0 0832 g $PbSO_4$. 0.0171 g AgCl.
$Pb_4 S_6 Cl_2$. Ber. Pb 75.87, S 17.63, Cl 6.50.
Gef. „ 75.85, 75.17, „ 18.02, „ 5.59.

Die Oxydation des Sulfides und die Trennung von Schwefelsäure und Salzsäure von Bleioxyd geschah nach der Angabe von Jannasch mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd; doch wurde das Blei nicht als Oxyd, sondern als Sulfat gewogen.

Nach dem Resultate der Analyse könnte man vermuten, dass diese rote Verbindung ein Anlagerungsprodukt von Chlorschwefel an Bleisulfid sei entsprechend der Formel 4 Pb S . $S_2 Cl_2$; doch ist kaum anzunehmen, dass in wässriger Flüssigkeit Schwefel-Chlor-Bindungen zu Stande kommen. Auch bildet sich aus trockenem Chlorschwefel und Bleisulfid der Hauptsache nach nur Chlorblei und freier Schwefel, ohne dass ein rot gefärbtes Zwischenprodukt wahrgenommen werden kann. In der Farbe erinnert unsere Substanz an die Chlorbleisulfide Pb S . $Pb Cl_2$ [1]) und 3 Pb S . 2 $Pb Cl_2$, die aus salzsaurer Chlorbleilösung bei allmählichem

[1]) V. Lescher, Journ. Am. chem. Soc. **23**. p. 680; **17**. p. 511.

Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser als rote Niederschläge ausfallen. Der höhere in unserem Falle vorhandene Schwefelgehalt deutet auf das Vorhandensein von Polysulfidketten hin, und diese Vermutung wird durch die Beobachtung bestätigt, dass auf allmählichen Zusatz einer sehr verdünnten Ammoniumpolysulfidlösung zu überschüssiger kalter Chlorbleilösung ein roter Niederschlag entsteht, der sich genau so verhält, wie die aus Clorbleithiosulfat im Sonnenlicht entstandene Abscheidung.

An Schönheit der Färbung und Beständigkeit wird das Produkt aus Chlorblei weit übertroffen von dem analog entstehenden Jodid.

Zur Darstellung sättigt man eine 10prozentige Natriumthiosulfatlösung mit Jodblei und setzt danach wässriges Jodjodkalium so lange zu, als das sich anfangs ausscheidende Jodblei beim Umrühren eben noch gelöst wird. Auch kann man von der gesättigten Chlorbleilösung (siehe eingangs) 100 ccm mit 400 ccm Natriumthiosulfatlösung (4prozentig) und 2.376 g Jod auf 3 g Jodkalium gelöst vermischen und diese Flüssigkeit dem direkten Sonnenlichte aussetzen. Die sehr bald eintretende scharlachrote Trübung setzt sich nach wenigen Stunden als prächtig glänzender Beschlag oder als Pulver ab und ist im Vergleich mit dem vornhin beschriebenen chlorhaltigen Produkt viel beständiger, so dass die Kühlung mit Eis nicht während der ganzen Expositionsdauer unterhalten werden muss. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhält man ein Pulver, das unter dem Mikroskop kupferrot glänzt und aus dendritisch gereihten Blättchen besteht, die vielfache Aehnlichkeit mit fein kristallinisch abgeschiedenem Kupfer zeigen. Beim trocknen Erhitzen entweichen Jodblei und Schwefel, während Bleisulfid zurückbleibt.

0.4860 g Sbst.: 0.4378 g $PbSO_4$. 0.4599 g $BaSO_4$.
0.3284 g Sbst.: 0.1527 g AgJ. 0.2510 g Sbst.: 0.1570 g Pb. 0.0635 g J.

$Pb_3 S_4 J_2$. Ber. Pb 61.91, S 12.76, J 25.30.
Gef. „ 61.54, 61.80, „ 13.00, „ 25.12, 25.00.

Zur Blei- und Schwefelbestimmung wurde die Substanz mit reiner, rauchender Salpetersäure abgedampft und der Rückstand nach Jannasch in verdünnt salzsaurer Lösung zu überschüssigem ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gegeben. Das ausgefällte Bleidioxyd wurde als Sulfat gewogen, die Schwefelsäure in dem ammoniakhaltigen Filtrat als Baryumsulfat bestimmt. Zur Ermittlung des Jodgehaltes wurde mit wasserstoffsuperoxydhaltiger, reiner Natronlauge oxydiert und aus dem Filtrate das Jod durch verdünnte Schwefelsäure und Nitrit in der Hitze übergetrieben.

Die Auffassung dieser roten Substanz als ein Jodbleipolysulfid von der Strukturformel J . Pb . S_2 Pb . S_2 . Pb . J erhält ihre Bestätigung durch die Darstellung derselben Verbindung aus Jodblei und gelber Schwefelammoniumlösung. Diese wird in der Weise bereitet, dass man farbloses, ca. 15% iges, wässriges Schwefelammonium mit Schwefel sättigt, dann auf das 10fache Volumen mit Wasser verdünnt und einige Stunden an der Luft stehen lässt. Setzt man von dieser Flüssigkeit tropfenweise zu einer bei 100° gesättigten, wässrigen Jodbleilösung unter fortwährendem Umrühren so lange, bis sich die Mischung rötlich trübt, und schüttelt darauf noch einige Minuten lang, dann scheiden sich rote Flocken aus, die nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether unter dem Mikroskop als kupferrot glänzende, dendritisch vereinte Kristallblättchen erscheinen. Aus dem im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Präparat lieferten:

0.4508 g Sbst.: 0.4056 g $PbSO_4$, 0.4311 g $BaSO_4$.
0.6860 g Sbst.: 0.3180 g AgJ.

$Pb_3S_4J_2$ Ber. Pb 61.91, S 12.76, J 25.30.
Gef. Pb 61.44, S 13.17, J 25.04.

Nach dieser Analyse und nach dem äusseren Verhalten darf man das Präparat mit der am Licht entstandenen roten Ausscheidung für indentisch erklären und daraus für diese die vorhin gewählte Formel eines Jodbleipolysulfides, J . Pb . S_2 . Pb . S_2 . Pb . J. ableiten.

Beim trockenen Erhitzen auf 100° färbt sich diese Verbindung ohne Gewichtsverlust schwarz und zeigt dann unter dem Mikroskop glänzend schwarze, rechteckig prismatische Kristalle. Bei höherer Temperatur sublimiert Jodblei gemischt mit etwas Schwefel, und es hinterbleibt eine graphitartig glänzende, feinschuppige Masse.

Um zu erfahren, welche Lichtarten die Bildung des roten Jodbleipolysulfides und des analogen Chlorides am schnellsten herbeiführen, bedeckte ich die Gefässe der Reihe nach mit roten, gelben, grünen und blauen Gläsern und fand, dass in dieser Reihenfolge die Wirksamkeit der Sonnenstrahlen steigt, dass also Licht von kurzer Wellenlänge besonders günstig wirkt.

Ueber den Mechanismus des Vorganges lässt sich vermuten, dass unter dem Einfluss der Lichtschwingungen primär teilweise freie Schwefelreste aus den Thiosulfat- oder Tetrathionat-Molekülen abgespalten werden, die sich sekundär zu Polysulfidgruppen zusammenschliessen. Damit steht die Tatsache im Einklang, dass ein Zusatz von einigen Milligrammen Kaliumchlorat oder noch besser von Eisenchlorid die Reaktion sichtlich beschleunigt.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass in den hier beschriebenen Fällen entgegen der Mehrzahl sonstiger Erfahrungen die Belichtung anders wirkt als eine Temperatursteigerung; denn im besonderen die Chlorbleithiosulfatmischung liefert nur in der Kälte bei intensiver Bestrahlung das rote Chlorbleipolysulfid, während in der Hitze schwarzes Schwefelblei ausfällt.

Lebenslauf.

Ich, Valentin Wölfl wurde am 8. August 1879 als Sohn des Bildhauers Martin Wölfl zu München geboren. Nach vierjährigem Besuche der Volksschule trat ich im Herbst 1889 in das kgl. Maximiliansgymnasium ein, welches ich im Jahre 1898 mit dem Reifezeugnis verliess. Ich bezog dann die Universität zu München und widmete mich dem Studium der Chemie. Im Herbste 1900 nahm ich bei Herrn Professor Dr. Hofmann die Stelle eines Privatassistenten an, in welcher Eigenschaft ich vorliegende Arbeit anfertigte.